

① Int. Cl.

C 08 g 17/08

C 08 g 39/04

D 01 f 7/04

② 日本分類

26(5) D 122.2

25(1) D 32

42 D 12

26(5) D 101.11

③ 日本国特許庁

④ 特許出願公告

昭48-19398

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)6月13日

発明の数 1

(全5頁)

⑤ 改質されたポリエステル類の製造方法

⑥ 特 題 昭45-44377

⑦ 出 願 昭45(1970)5月25日

⑧ 発 明 者 野木立男

三島市文教町2の1

同 田中通人

三島市文教町2の20

同 中村至

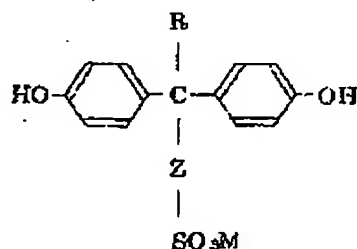
三島市文教町2の20の32

⑨ 出 願 人 東レ株式会社

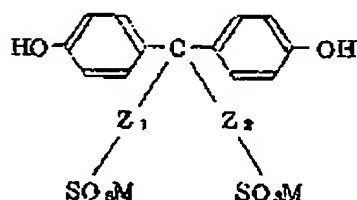
東京都中央区日本橋室町2の2

発明の詳細な説明

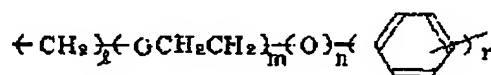
本発明は少割合のアルカリ金属塩の形をしたスルホン酸基を含有する改質された、ポリエステル類の製造方法に関するものであり、さらに詳しくはポリエステルの合成が完結する前に、下記一般式(I)で示される化合物を添加含有せしめ、しかる後にポリエステルの合成を完結することを特徴とする改質されたポリエステル類の製造方法に関するものである。



又は



(但し、Rは水素原子、アルキル基あるいはアリール基、MはLi, Na, K, Rb, Cs, 又はMg, 又はCa, 又はSr, 又はBa, 又はZn, 又はCd, 又はNi、あるいはZn、ZnおよびZ₁, Z₂は次の一般式5で示される。



式中、xおよびmは0~10、nおよびrは0又は1である。

(但し、またはrは同時に0ではないとする。)

従来合成ポリエステル類に金属塩の形をしたスルホン酸基を導入する方法については、すでに公知であつて、例えばポリマと金属塩の形をしたスルホン酸基を有する部分を、エステル結合で結合させる方法。これらを若干改良した、エステル形成用基と、スルホン基の間にフルオレン骨核や、アリールアルキルエーテル構造を導入したものなどが知られている。

しかしながら、上記従来のポリエステルの改質方法は、一応は所期の目的を達し得ても、例えばポリエステルの熱安定性が悪いとか、添加物のコストが高く、実用的でないとか、尚若干の欠点を残して、十分満足すべきものではなかつた。

本発明者らは、上記従来技術の欠点を解消すべく、スルホン酸塩化合物について、鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明の目的は、塩基性染料に対する顕著な親和力と、しかもポリエステルの欠点とされている抗ビル性を有する改質されたポリエステル類を提供することにある。

本発明における添加成分は、通常のビスフェノール骨格を有する化合物と同様の方法で容易に合成され、その骨格の特徴から重合反応系で著しく大きな溶解性を示し、通常は全く透明な状態で重合反応が進行し、得られたポリマも全く透明である。また熱安定性もきわめてよく、重合反応系で

3

分解するようなことは全く認められない。更にまた、ポリマの塩基性染料に対する親和力も著しく向上して、スルホン酸基に加えて、その化学構造上の特徴からくる染色性向上効果も明らかに認められた。

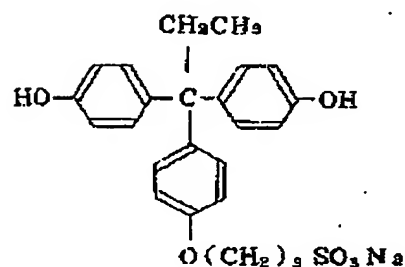
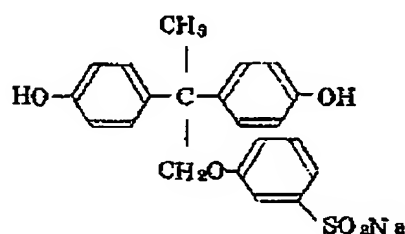
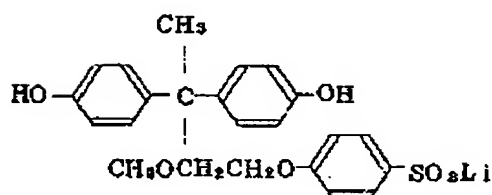
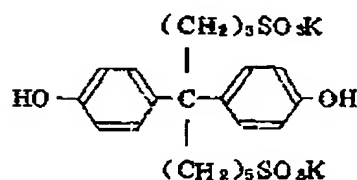
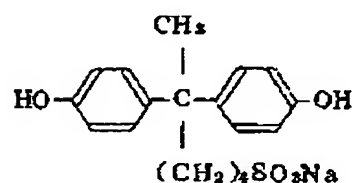
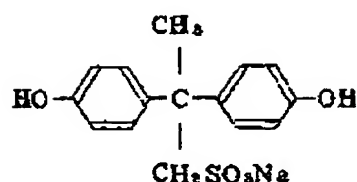
5

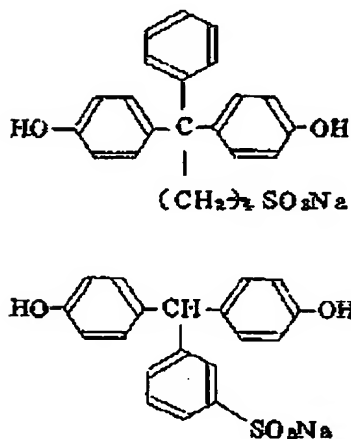
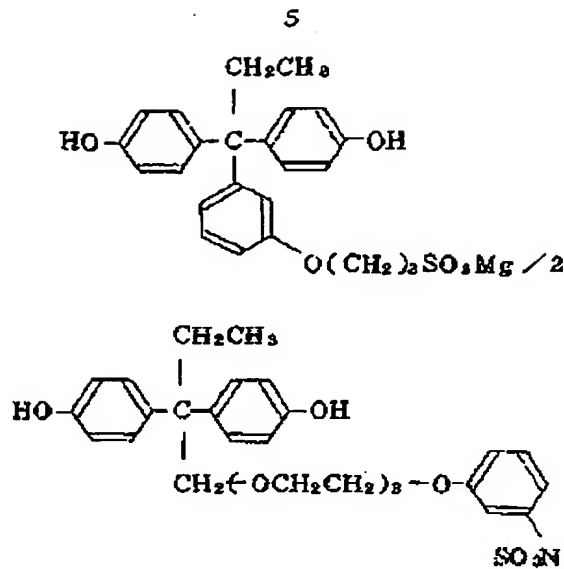
本発明に従つて改質されるポリエステル類は、熱可塑性で合成繊維製造用に用いられるもののはか、熱可塑性および熱硬化性プラスチックに用いられるポリエステル類でもよい。このうち最も好ましい合成ポリエステルは、テレフタル酸、また 10 はそのエステル形成用誘導体と、エチレングリコールから製造されるポリエチレンテレフタレートである。このほか、本発明でいうポリエステルには、p-(β-オキシエトキシ)安息香酸メチルの縮重合によつて得られるポリ-p-エチレンオ 15 キシベンゾエートの様に、その主鎖にエーテル結合のようにエステル結合以外の結合が含まれていても、そのポリマの合成過程が主としてエステル結合の形成によつてなされるようなポリマを意味している。本発明によつて改質されるポリエステ 20 ルは、必ずしも均一な組成のものである必要はなく、ブロックおよびランダム共重合体のもの、あるいは異なつたポリエステルのポリマブレンド体のもの、あるいは、二種以上のポリマの複合体、ポリアミド、ポリアルキレングリコール、ポリフ 25 エニレンオキシド、ポリスチレンの様な他の重合体との、共重合またはブレンド体でもよく、少なくとも重量で60%以上が、合成ポリエステルから成るものであればよい。

本発明で用いる一般式(I)で示される化合物、即ちスルホン酸金属塩誘導体をポリエステルに添加する割合は、母体となるポリエステルの構成単位 30 の1モルに対し、0.5~8モル%が好ましい。この量が少ない場合には、製造された改質ポリエステルの塩基性染料に対する親和力は十分でなく、 35 また多いときには、ポリエステルの合成時に著しく粘稠となり、かきまぜが困難となり、十分高い重合度を有するポリエステルの製造することはむずかしく、しかして得られたポリマの塩基性染料に対する親和力は、それ程増大しない。 40

本発明の方法で用いる一般式(I)で示される化合物、即ちスルホン酸塩誘導体の具体的な例としては、次に示すような化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

4





これらの化合物の添加時期は、ポリエステル、合成途中、たとえば重合前、重合中、エステル交換前、エステル交換時、ポリマの合成が完結する以前であれば、何時でも差支えないが、好ましくは、なるべく初期たとえば重合前、重合中、エステル交換前がよい。

以下に実施例をもつて説明する。

実施例 1

テレフタル酸ジメチル 153g、エチレングリコール 120g、5・5ビス-(p-オキシフェニル)ヘキシルスルホン酸ナトリウム 5.9g、酢酸カルシウム 0.15g、および三酸化アンチモン 0.06g、を蒸留塔のついた 500ml の三口フラスコにとり、モーターによるかきまぜを行ないながら、200℃で4時間加熱してメタノールを

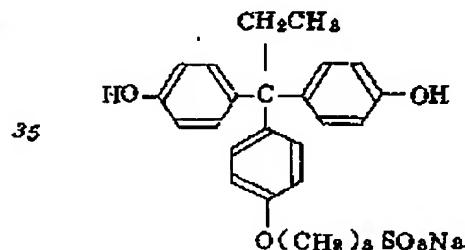
留出させた。次にこれを重合用試験管に移し、最終的に 0.6mmHg の減圧下になるようにして 280℃で150分反応させて、無色透明なポリマを得た。このポリマは、極限粘度 0.60、軟化点 258℃を示した。ポリマを 285℃で熔融紡糸し、さらに 90℃で3.8倍に延伸して、3.8g/d 伸度 28%の延伸糸を得た。この 0.1g を Aizen Cathilon Violet 3BLH 0.005%水溶液 20ml と共に高温染色機を用いて 120℃、90分の条件で染色し、可視分光光度計を用いて残液の染料濃度を測定して、織物中に 95%の染料が吸収されたことを確かめた。また Nihilon Black MHF 0.03%水溶液 20ml を用いて 130℃、90分染色すると、濃い黒色に染色された。

実施例 2

テレフタル酸ジメチル 153g、エチレングリコール 120g、ポリエチレングリコール (M, Wt 1000) 4.5g、2・2-ビス-(p-オキシフェニル)プロピルスルホン酸ナトリウム 5.2g、酢酸カルシウム 0.15g および三酸化アンチモン 0.06g を用い、例 1 と同様にして極限粘度 0.65 軟化点 255℃の無色透明のポリマを得た。同様に紡糸延伸すると、強度 5.2g/d、伸度 27%の延伸糸が得られた。同様条件で Aizen Cathilon Violet 3BLH で染色すると、染料吸収率は 97%であつた。

実施例 3

テレフタル酸ジメチル 153g、エチレングリコール 120g、



7.4g、酢酸カルシウム 0.15g、三酸化アンチモン 0.06g を例 1 と同様に 200℃で4時間加熱して、メタノールを留出させた後、重合用試験管中最終的に 0.6mmHg の減圧下になるようにして 280℃で150分反応させて無色透明なポリ

7

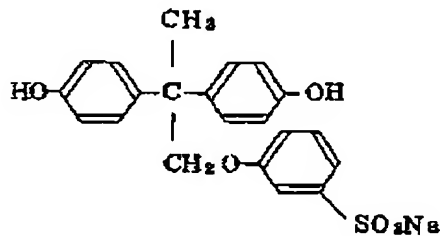
マを得た。このポリマは、極限粘度0.62、軟化点258℃を示した。例1と同様に紡糸延伸し、強度4.8g/d、伸度30%の延伸糸が得られた。同様条件でAizen Cathilon Violet 3BLHで染色すると、染料吸収率は98%であつた。

実施例 4

テレフタル酸ジメチル153g、エチレングリコール120g、6・6-ビス-(p-オキシフェニル)-ウナンデカン-1・11-ジスルホン酸ナトリウム6.5g、酢酸カルシウム0.15g、および三酸化アンチモン0.06gを用い、例1と全く同様に反応させ、極限粘度0.62、軟化点258℃のポリマを得た。同様に紡糸延伸し、強度5.2g/d、伸度28%の延伸糸を得た。Aizen Cathilon Violet 3BLHで染色すると、染料吸収率は97%であつた。また実施例1と同様Nichilon Black MHFで染色すると、濃い黒色に染色された。

実施例 5

ビス(p-オキシエチル)テレフタレート100g、

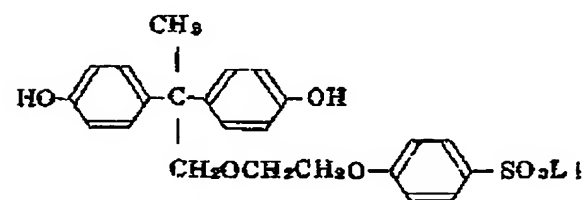


6.7g酢酸カルシウム0.10g、三酸化アンチモン0.04gを用いてポリマを合成し、同様な条件で紡糸延伸し、極限粘度0.58、軟化点256℃、強度4.2g/d、伸度28%の延伸糸を得た。

Aizen Cathilon Violet 3BLHの染色で95%の吸収率を示し、Nichilon Black MHFで濃い黒色が得られた。

実施例 6

テレフタル酸ジメチル153g、エチレングリコール120g、

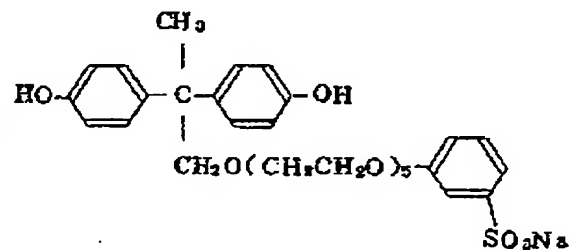


8

7.1g、酢酸カルシウム0.15g、および三酸化アンチモン0.06gを用い、例1と全く同様に反応させ、極限粘度0.59、軟化点258℃のポリマを得た。同様に紡糸延伸し、強度5.0g/d、伸度28%の延伸糸を得た。Aizen Cathilon Violet 3BLHで染色すると、染料吸収率は96%であつた。

実施例 7

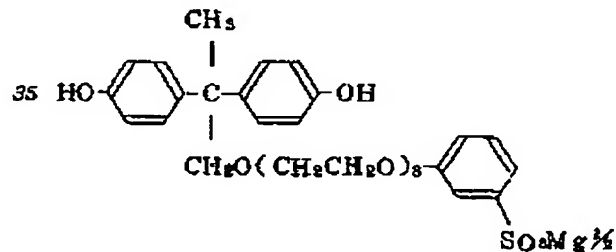
テレフタル酸ジメチル153g、エチレングリコール120g、



10.1g、酢酸カルシウム0.15g、および三酸化アンチモン0.06gを用い、実施例1と同じ条件で反応させ、極限粘度0.60、軟化点254℃のポリマを得た。ついで該ポリマを同様に紡糸延伸し、強度3.2g/d、伸度31%の延伸糸を得、これをAizen Cathilon Violet 3BLHで染色した結果、染料吸収率は98%であつた。また、Nichilon Black MHFによる染色で濃黒色の着色が得られた。

実施例 8

ビス(p-オキシエチル)テレフタレート100g、



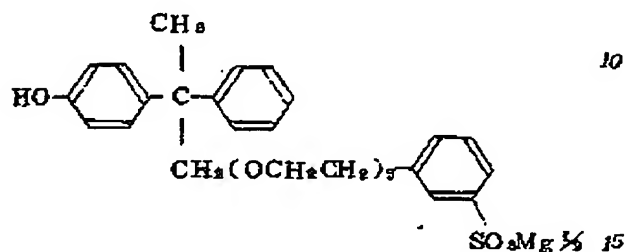
6.1g、酢酸カルシウム0.10g、三酸化アンチモン0.04gを用いて実施例1と同様な条件でポリマを合成したのを紡糸延伸を行ない、極限粘度0.53、軟化点257℃、強度2.5g/d、伸

9

度 29% の延伸糸を得た。該延伸糸を Aizen Cathlon Violet 3 BLH で染色した結果、染料吸収率は 98% で、Nichilon Black MHF による染色で濃黒色の着色が得られた。

実施例 9

テレフタル酸ジメチル 153g、エチレングリコール 120g、



9.9g、酢酸カルシウム 0.15g、三酸化アンチモン 0.06g、を用い実施例と全く同様な条件で反応させ、極限粘度 0.58、軟化点 252℃ のポリマを得た。ついで該ポリマを同様に紡糸、延伸 20し、強度 2.4g/d、伸度 35% の延伸糸を得た。これを Aizen Cathlon Violet 3 BLH で染色した結果、染料吸収率は 87% であった。

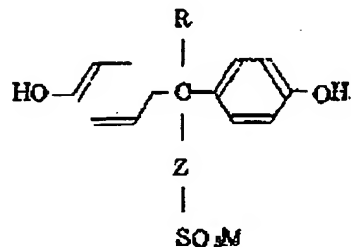
特許請求の範囲

1 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性 25

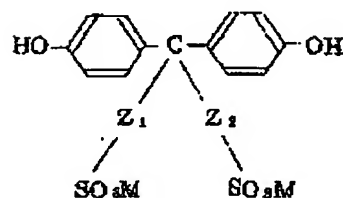
誘導体とグリコールとからポリエステルを製造する際ポリエステルの合成が完結する前に、下記一般式で示される化合物を添加含有せしめ、しかる後に、ポリエステルの合成を完結することを特徴

10

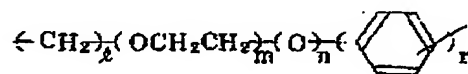
とする改質されたポリエステル類の製造方法。



又は



(但し、R は水素原子、アルキル基あるいはアリール基、M は Li, Na, K, Rb, Cs, $\frac{1}{2}$ Mg, $\frac{1}{2}$ Ca, $\frac{1}{2}$ Sr, $\frac{1}{2}$ Ba, $\frac{1}{2}$ Cd, Z および Z₁, Z₂ は次の一般式で示される。



式中 $\frac{1}{2}$ および m は 0 ~ 10、n および r は 0 又は 1 である。但し、 $\frac{1}{2}$ または r は同時に 0 ではないとする。]

THIS PAGE BLANK (USPTO)